

PIGMENT FOR INK AND PRODUCTION OF INK BY USING THE SAME**Publication number:** JP10007930 (A)**Publication date:** 1998-01-13**Inventor(s):** IKEDA MICHIIHIRO; HASHIGUCHI TADASHI; FUKUYAMA YUTAKA**Applicant(s):** MITSUBISHI CHEM CORP**Classification:****- international:** **C09C1/50; C09C1/58; C09C1/60; C09D11/02; C09C1/44; C09D11/02; (IPC1-7): C09C1/60; C09C1/50; C09D11/02****- European:****Application number:** JP19960276300 19961018**Priority number(s):** JP19960276300 19961018; CA19972201233 19970327; JP19960101361 19960423**Abstract of JP 10007930 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To greatly reduce the time required for dispersing a carbon black as the pigment in ink production and greatly improve the productivity of ink by using, as the pigment, a molded carbon black prep. by press molding under a specified pressure. **SOLUTION:** This pigment is prep. by press molding a carbon black under a pressure of 2-500kgf/cm². A pref. pigment is one press molded with a slidable mold, still pref. being one having a vol. of 1cc or higher, and still further pref. being one having a density ρ (g/cc) in the range defined by $\rho = 8.190 \times 10^{-3} D - 3.824 \times 10^{-3} L + 0.516$ and $\rho = 3.265 \times 10^{-3} D - 3.334 \times 10^{-3} L + 1.173$ [wherein D is the arithmetic mean of the particle sizes (nm) of carbon black by electron microscopy; and L is the DBP absorption (ml/100g)].

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-7930

(43)公開日 平成10年(1998)1月13日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C 1/60	P B K		C 0 9 C 1/60	P B K
1/50	P B F		1/50	P B F
C 0 9 D 11/02	P T F		C 0 9 D 11/02	P T F

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平8-276300	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成8年(1996)10月18日	(72)発明者	池田 道弘 北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱 化学株式会社黒崎開発研究所内
(31)優先権主張番号	特願平8-101361	(72)発明者	橋口 正 北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱 化学株式会社黒崎事業所内
(32)優先日	平8(1996)4月23日	(72)発明者	福山 裕 北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱 化学株式会社黒崎事業所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 長谷川 曉司

(54)【発明の名称】 インク用顔料及びこれを用いたインクの製造方法

(57)【要約】

【課題】カーボンブラックを顔料として用いたインクの効率的な製造方法であって、インクが十分に分散され所望の特性を発揮しうるインクを提供しうるインク用顔料及びインクの製造方法を提供する。

【解決手段】 カーボンブラックを2～500Kg/c m²で加圧成型してなるインク用顔料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】カーボンブラックを2～500Kgf/cm²で加圧成型してなるインク用顔料。

【請求項2】摺動可能な型を用いて加圧成型してなる請求項1記載のインク用顔料。

【請求項3】体積が1cc以上である請求項1又は2に記載のインク用顔料。

【請求項4】密度 ρ (g/cc) が、
 $\rho = 8.190 \times 10^{-3} D - 3.824 \times 10^{-3} L + 0.516$

以上、

$\rho = 3.265 \times 10^{-3} D - 3.334 \times 10^{-3} L + 1.173$

以下

(ただしカーボンブラックの電子顕微鏡による算術平均粒子径をD (nm)、DBP吸油量をL (ml/100g)とする)で表される請求項1～3のいずれかに記載のインク用顔料。

【請求項5】密度 ρ (g/cc) が、
 $\rho = 8.686 \times 10^{-3} D - 4.031 \times 10^{-3} L + 0.543$

以上、

$\rho = 3.123 \times 10^{-3} D - 3.189 \times 10^{-3} L + 1.072$

以下

(ただしカーボンブラックの電子顕微鏡による算術平均粒子径をD (nm)、DBP吸油量をL (ml/100g)とする)で表される請求項4記載のインク用顔料。

【請求項6】カーボンブラックがファーネス法により得られたものである請求項1～4のいずれかに記載のインク用顔料。

【請求項7】カーボンブラックのDBP吸油量が40～150ml/100g、粒子径が1～80nmである請求項1～5のいずれかに記載のインク用顔料。

【請求項8】カーボンブラックの粒子径が1～60nmである請求項1～6のいずれかに記載のインク用顔料。

【請求項9】粉化率が40%以下である請求項1～7のいずれかに記載のインク用顔料。

【請求項10】加圧成型して得られた成型体の密度が加圧成型前のカーボンブラックの嵩密度の2.5～8倍である請求項1～8のいずれかに記載のインク用顔料。

【請求項11】加圧成型して得られた成型体の形状が三角形あるいはその他の多角形の断面を有する柱状体である請求項1～9のいずれかに記載のインク用顔料。

【請求項12】加圧成型して得られた成型体の形状が立方体あるいは直方体である請求項10記載のインク用顔料。

【請求項13】請求項1～11のいずれかに記載のインク用顔料を顔料として用いることを特徴とするインクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンブラックを顔料として用いたインクの製造方法に関する。本発明によりカーボンブラック成型体を用いてインクを製造すれば、インク製造時の顔料即ちカーボンブラックの分散時間を大幅に短縮することができる。従って、本発明によりインク製造における生産性を大幅に向上することができる。

【0002】

【従来技術】インクは顔料をビヒクル中に練り込み（分散）、更に補助剤を加えて粘度や伸びを調整したものである。顔料がビヒクル中に十分に分散していなければインク本来の要求特性である着色力、隠蔽力、光沢を満足することができない。また、インクの製造工程においても、顔料であるカーボンブラックの分散性が悪ければ、バタフライミキサー、プラネタリーミキサー、ニーダー等でのプレミキシング後のストレーナーの目詰まり、3本ロール機による分散練肉時におけるロールへの焼き付きというトラブルが発生する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらのトラブルを回避するためには、顔料であるカーボンブラックをビヒクルに分散するのに十分な分散時間が必要とされ、生産性が低い操業条件の実施を強いられている。かかる問題点を解決するために、従来から様々な取り組みがなされている。まず、顔料に表面処理を施して分散性を向上させようという試みがある。例えば、特公昭51-45281号公報ではパラ、ターシャリーブチル安息香酸と皮膜形成成分による顔料のコーティングが試みられ、特公昭57-11340号公報ではアクリル系樹脂でのコーティングで被覆を試みている。その他、顔料をシランカップリング処理やグラフト処理することも提案されている。

【0004】また、分散剤を添加して分散性を向上させる試みもある。例えば、特開昭51-88523号公報では顔料にアニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤を交互に混合して攪拌することが記載されている。特公昭59-34738号公報では高級脂肪酸の金属塩とメチレンビスステアロアミド又はエチレンビスステアロアミドの添加、特開昭61-25630号公報では脂肪族多価アルコール、脂肪族モノカルボン酸及び α 、 ω -ポリメチレンカルボン酸の反応物の添加が記載されている。しかしながら、これら有機化合物の添加により分散性の向上を図った場合、使用するワニスとの相性で分散性向上の効果が得られなかったり、分散剤が高価であり価格が高くなるという問題がある。

【0005】顔料の調製方法を工夫して分散性を向上させるという試みもある。例えば、特開昭51-1530号公報や特開昭52-103422号公報では、顔料、

樹脂、可塑剤等を溶媒中に分散させ凍結乾燥して、分散性の良い顔料の調製を行うことが記載されている。また、特開昭57-49664号公報では顔料に水溶性高分子を添加したスラリーを作製し、このスラリーをスプレー乾燥する方法が記載されている。しかし、これらの方法は処理費用が高価であり、工業的に有効な大量の処理を実施することは困難である。特にファーンズ法で得られたファーンズブラックは、その小粒子径、小ストラクチャー及び表面吸着物質が少ないことに起因し、ビヒクルへの分散が困難となる傾向が大きい。

【0006】すなわち1942年にフィリップスが開発した、1300℃以上に加熱した炉内に原料油を噴霧するファーンズ法によるファーンズブラックは、その収率の高さ等の生産性に優れると同時に粒子径及びストラクチャーの小さいものを得ることができ、インクの黒色度を高め優れた性能を発揮するもので現在の市場のカーボンブラックのほぼ大部分を占める一方、上述の分散性に関する問題を有する。一方、カーボンブラック全般についての問題として、小粒子径であり嵩密度が低いために、発塵性、汚染性等の問題があり、使用・輸送に際して環境上の問題も大きい。特にファーンズ法で製造されたファーンズブラックは、通常、製造直後の嵩密度が0.1g/cc前後という極めて低い値を示す。この低い嵩密度の値が起因して、包装袋のコスト、倉庫での保管費用、トラック・貨車、船舶での輸送コストが高く、流通・使用時の発塵も多く、環境を汚染しやすい。

【0007】かかる問題を解決するために、通常、ビーズ品と呼ばれる乾式造粒品や湿式造粒品が用いられている。ビーズ品は嵩密度が0.3~0.5g/ccと未処理のカーボンブラックに比較してかなり嵩密度が高い。しかし、計量時における粉塵発生の抑制や輸送時の造粒物の粉化の抑制は充分とは言えない。また、造粒によってインクにおけるビヒクルであるワニスへの分散性が悪くなり、ビーズ品は使用できない場合がある。これに関して本発明者らの知見によれば、ビーズ品はその造粒過程において、長いストラクチャー構造を有するカーボンブラック粒子が相互に絡まりながら造粒されるため、分散性が劣るものとなることも考えられる。

【0008】また、特開平2-142858号公報や特開平3-193129号公報においては、ローラーコンバクタによりフレーク状に圧縮造粒したカーボンブラックを顔料として用いることにより、インクビヒクルへの初期分散度の向上を図っている。しかしながら、こうして得られるフレーク状のカーボンブラック造粒品においても、使用時の粉化、粉立ちの抑制は十分ではなく、またカーボンブラック造粒物間の空隙が約40~50%程度残存することは避けられない。このため造粒物のみかけの嵩密度を低くしても、実際は造粒物自体の密度はその1.8~2倍程度となっている。それ故、嵩密度が小さい割にインクへの分散性を十分に良好に保つことが

困難である。

【0009】このように、カーボンブラック、特に小粒子径とすることができるファーンズブラックのハンドリング性すなわち取り扱い時の容易さと、ビヒクルへの分散性は、二律背反関係にあり、ハンドリング性と分散性を同時に解決することは、極めて困難であると考えられてきた。例えば、カーボンブラック協会編「カーボンブラック便覧<第三版>」(P.563)には、『汚染が少なくハンドリング性の優れるカーボンブラック、インキの生産や品質を更に向上させる為の易分散性カーボンブラックの開発が大きなニーズとなって来るものと考えられる。カーボンブラックのハンドリング性と分散性は二律背反関係にあり、界面化学やレオロジー、カーボンブラック形態や包装、出荷形態等の垣根を越えた改善が必要である。』と記載されていることから判るように、カーボンブラック業界において、ハンドリング性と分散性を同時に解決することは極めて困難であると広く認識されており、従来から様々な提案がなされているが、この2つの問題を同時に解決した例は無い。

【0010】このため、依然として粉末状、又は粒状の製品が流通し、粉塵等上述の問題を解決することはできなかった。すなわち、貯蔵・輸送コスト、ハンドリング・環境の向上を図ることによってカーボンブラックをインキ用顔料として使用した際の基本特性を損なったのでは、製品として満足されるべきものとは認められず、市場に受け入れられることはできない。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた。その結果、カーボンブラックを特定圧力で加圧成型してなる成型体をインク用顔料として用いることにより、嵩密度の向上及び分散性を同時に満足するという驚くべき知見を得、本発明に達した。更に、意外なことに、この成型体は、原料であるカーボンブラック粉末(ルース品)よりも、インクとした際の漆黒度(黒色度)を向上させることができることも見出した。すなわち本発明は、カーボンブラックを2~500Kg f/cm²で加圧成型してなるインク用顔料に存する。かかる特定の形態のインク用顔料を用いることにより、上述した従来技術におけるような高価な処理も必要なく、また汎用性が高く、容易かつ効率的なインクの製造が可能となる。

【0012】なお、本発明のインク用顔料を用いると黒色度(漆黒度)が向上する機構は完全には明らかではないが、一般にカーボンブラックがワニスに分散する機構としては『空気・顔料界面→顔料・分散媒界面という固体-気体界面から固体-液体界面への置換工程であり、得られた固体-液体分散系では顔料と分散媒の界面での相互作用と顔料固体表面の性質がその主役を果たすものである。』(「最新顔料応用技術」p.137 株式会社CMC発行より)とされており、本発明においては、顔

料、即ちカーボンブラック中の空気が加圧成型によって脱気されるため、固体-気体界面から固体-液体界面への置換を容易にしていることが一因ではないかと推測される。

【0013】本発明のインク用顔料を用いることにより、従来から使用されていたカーボンブラックの製品形態である未造粒品や乾式造粒品、湿式造粒品、油添加造粒品の嵩密度を約1.8〜3.2倍としても、ビヒクルへの分散性や、得られるインクの黒度、光沢等の特性を高く維持できることもまた、本発明者らの検討により判明したものである。従って、カーボンブラックの嵩密度を向上することにより輸送や貯蔵に要する経費を大幅に削減できる。また、顔料であるカーボンブラックが成型体であるので、使用時の環境汚染も回避できる。特にカーボンブラックは最近IRAC（国際ガン研究機構）による分類がグループ3から2Bに変更された物質であり、かかる物質による環境汚染を回避できる意義は非常に大きい。以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】まず、本発明で使用するカーボンブラックは、ファーネス法で製造したファーネスブラック、アセチレンブラック等、インク用顔料として用いるものであれば特に制限されず用いることができる。粉末状（いわゆるルース品）、顆粒状（いわゆるビーズ品及びフレーク状造粒品を含む。）であるとを問わない。これらのうち特に、ファーネス法で製造したファーネスブラックを用いた場合、その分散性の保持に極めて顕著な効果を発揮する。更に、漆黒度向上の効果も大きなものとなる。また、これらの方法により製造したカーボンブラックを各種の酸化剤等で後処理したものをを使用することもできる。カーボンブラックの粒子径は、特に制限されないが、特に1〜60nm、就中1〜50nmの小粒子径の範囲で分散性、ハンドリング性向上の効果が高く、また漆黒度の向上にも高い効果を発揮する。

【0015】かかる範囲の微細な粒子径を有するカーボンブラックは、カーボンブラック同士の凝集性が強く、インク、塗料、着色樹脂、ゴム等を製造する際に分散が特に困難であった。これらの分散が困難なカーボンブラック程、本技術の利点が大いに発揮できるという利点も挙げられる。本発明においては、これらカーボンブラックを加圧して成型する。この際使用する型としては、成型時の印加圧力に耐えうる強度を有していれば如何なる材質の型を用いてもよい。例えば金属製の型としてはSUS304、SUS316等のステンレス製金型、炭素鋼製金型、タングステンカーバイド等の超鋼等が使用できる。又、樹脂製型としては、ポリ四フッ化エチレン（PTFE）（商標：「テフロン」）、ポリ三フッ化塩化エチレン（PCTFE）、ポリ四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン（FEP）等のフッ素系樹脂製型、ナイロン、ポリエチレン、ポリカーボネイト、フェノール樹脂等のプラスチック類、更に複合材料としてCFR

P、GFRP等のFRP、セラミックス製型としては、アルミナ、ジルコニア、ムライト等が挙げられる。

【0016】型の大きさは制限されないが、実用的には1cc以上、好ましくは100cc以上のものが挙げられる。1cc未満では輸送が煩雑となるためである。また、必要に応じて、大型の成型体を作製し、これを適当な大きさに切断し、その集合体として輸送・使用してもよい。加圧に使用するプレス機としては、油圧機械式プレス機、油圧ハンドプレス機、機械式プレス機、エアシリンダー式プレス機等、加圧成型できるものであれば如何なるプレス成型機でもよい。型の形状も特に制限されず、所望の成型体の形状にしたがって、三角形あるいはその他の多角形の断面を有する柱状体、特に立方体あるいは直方体の成型体とすることができ、取り扱いの点からも好適である。カーボンブラックを上記の型に入れ、加圧することにより成型する。この際、得られる成型体の密度を以下の特定値とするのが好ましい。

【0017】すなわち、密度 ρ （g/cc）を、 $\rho = 8.190 \times 10^{-3} D - 3.824 \times 10^{-3} L + 0.516$

以上、

$\rho = 3.265 \times 10^{-3} D - 3.334 \times 10^{-3} L + 1.173$

以下、とする。より好ましくは、

$\rho = 8.686 \times 10^{-3} D - 4.031 \times 10^{-3} L + 0.543$

以上、

$\rho = 3.123 \times 10^{-3} D - 3.189 \times 10^{-3} L + 1.072$

以下、がよい。なお、成型体の密度とは、成型体の質量を成型体の体積で割って得た値である。

【0018】上記の各式において、D（nm）はカーボンブラックの電子顕微鏡による算術平均粒子径、L（m1/100g）とする）はDBP吸油量である。ここで、DBP吸油量は、JIS K6221-1982に準拠した方法で測定した値である。また、カーボンブラックの粒子径は、以下に示す方法による測定値である。カーボンブラックをクロロホルムに投入し200KHzの超音波を20分間照射し分散させた後、分散試料を支持膜に固定する。これを透過型電子顕微鏡で写真撮影し、写真上の直径と写真の拡大倍率により粒子径を計算する。この操作を約1500回にわたって実施し、それらの値の算術平均により求める。密度を上記の範囲とすることにより、ビヒクルへの分散性等カーボンブラックの基本特性を損なうことなく、取り扱い性に優れた成型体とすることができる。

【0019】更に、インキに用いた際の漆黒度（黒色度）を原料粉末に比べて向上させることができるといふ、意外な効果をも発揮する。これらの効果は、上記のより好ましい範囲として記載した範囲において、特に顕

著に発現される。なお、本発明のインキ用顔料であるカーボンブラック加圧成型体は、粉化率が40%以下、より好ましくは20%以下としたものが特に好ましい。粉化率を40%以下とすることにより、輸送中に成型体に加わる振動や摩擦等の外力による粉化を防止でき、ハンドリング性が特に優れたものとなる。粉化率の測定方法を以下に記載する。カーボンブラック加圧成型体を 25 ± 1 g (W)迄精秤し、JIS K-6221に準拠した直径200 mm、目開き1 mmの篩に入れる。この篩に受け皿と蓋を取り付け、JIS K-6221に準拠した振とう機で20秒間打撃を与えながら振とうする。振とう機から受け皿を取り外し、受け皿中のカーボンブラックの重量を 0.01 g迄精秤し、これを振とう後の重量(W_R)とし、次式によって粉化率を算出する。

$$\text{粉化率}(\%) = (W_R/W) \times 100$$

【0020】また、加圧成型前のカーボンブラックの嵩密度とカーボンブラック成型体の密度との比(以下、「嵩密度比」ともいう。)が2.5倍以上8倍以下、より好ましくは3倍以上7倍以下とするのが良い。この嵩密度比が2.5よりも低い場合、成型体のコンパクト性が低下する傾向にある。一方、嵩密度比が8を超えると、分散性が低下する傾向にある。嵩密度比が2.5以上8以下とすれば、コンパクト性と分散性とが同時に極めて好ましい範囲で満足される。加圧成型時の圧力(成型圧力)は、 2 Kg/cm^2 以上 500 Kg/cm^2 以下、より好ましくは 5 Kg/cm^2 以上 400 Kg/cm^2 以下とする。成型圧力が 2 Kg/cm^2 を下回ると、コンパクト性が低下、粉化率が増加する。

【0021】一方、成型圧力が 500 Kg/cm^2 よりも高い場合、通常のインクの製造時に使用される分散機では、分散性が十分でないことがある。一方、これ以上圧力を高くしてもコンパクト性向上の効果は殆ど得ることができない。このため、インクを工業的に製造する際に使用するインク用顔料としては、 2 Kg/cm^2 以上 500 Kg/cm^2 以下で加圧成型する。以上説明した本発明のインク用顔料を用いてインクを調製する。これにより、漆黒度、光沢に優れたインクを得ることができる。この場合、インク用顔料として上述のカーボンブラック加圧成型体を用いる以外は、公知の方法を採用することができる。具体的には上記カーボンブラック成型体を、ビヒクルであるワニスに配合する等、公知の方法が採用できる。また、分散工程も、カーボンブラック成型体を用いる以外は、特に制限されず公知の方法をいずれも採用することができる。

【0022】使用するワニス(ビヒクル)としても、インクに用いられるものであれば特に制限されず用いることができ、例えば印刷用に使われるものとして、平版印刷で使われるロジン変性フェノール樹脂、アルキド樹脂、乾性油の混合物がある。また凸版印刷で使われるギルソナイト、ロジン等の天然樹脂、ロジン変性フェ

ノール樹脂、マレイン酸樹脂、石油樹脂、アルキド樹脂、エステルガム等の合成樹脂、アマニ油、きり油等の植物油、インキオイル類、ソルベント類等の鉱物油等の混合物がある。また新聞オフ輪インキで用いられるギルソナイト、ロジン変性フェノール樹脂、ロジンエステル樹脂、マレイン酸樹脂、アルキド樹脂等の樹脂、アマニ油、きり油等の乾性油、インキオイル、インキソルベント、スピンドル油、マシン油等の鉱物油の混合物がある。またグラビアインキで用いられるロジン変性樹脂、マレイン酸樹脂、ギルソナイト等の樹脂、トルエン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の溶剤等の混合物がある。水性グラビアインキで用いられるポリビニルアルコール、でんぷん、等の樹脂と各種アルコールの混合物がある。フレキソインキで使われるロジン変性マレイン酸樹脂、スチレンアクリル酸樹脂、スチレンマレイン酸樹脂、スチレンメタクリル酸樹脂、アクリル酸エステルアクリル酸樹脂、メタクリル酸エステルアクリル酸樹脂等の樹脂とグリコール、アルコール、エステル、脂肪族炭化水素等の溶媒の混合物がある。またスクリーンインキとして使用されるアクリル樹脂、塩ビ・酢ビポリマー、ポリエステル樹脂、セルロース系樹脂、エポキシ樹脂、メラニン樹脂、各種ポリオール、アルキド樹脂、各種アクリル酸エステル等の樹脂、各種アルコール、各種エーテル、各種ケトン、各種芳香族炭化水素、各種脂肪族炭化水素、各種ハロゲン系溶剤からなる溶剤の混合物等がある。

【0023】対象となるインキも特に限定されることなく、例えば、凸版インキとして、新聞インキ、輪転インキ、写真版墨インキ等、平版インキとして、オフセットインキ、ドライオフセットインキ、コロタイプインキ等、凹版インキとしては彫刻凹版インキ、グラビアインキ、クイックセットインキ、グロスインキ、耐摩擦性インキ、ヒートセットインキ、スチームセットインキ、プレスアセットインキ、プラスチックインキ、バランストインキ、コールドセットインキ、ラセットインキ等、その他ゴム版インキ、アニリンインキ、ブリキ印刷インキ、プラスチックフィルム用インキ、スクリーンインキ、水性インキ、墨、墨汁等のインディアンインキ、着色紙製造用顔料インキ等が挙げられ、これらのいずれのインキの製造に際しても本発明のインク用顔料を採用することができる。

【0024】本発明のインク用顔料のベヒクルへの分散に際しては、その分散方法は特に限定されず、成型に使用した型から取り出したままの大きさで使っても、混練機の投入口の大きさ以下とするために直径 $0.1 \text{ mm} \sim 1 \text{ cm}$ に解砕したものを混練機に投入して分散してもよい。解砕したものをを用いても、漆黒度向上の効果は発揮することができる。ここで解砕方法も特に限定されないが、例えば、カッティングミル、ロータリークラッシャー、剪断ロールミル等の剪断粉碎型粉碎機を使用すれ

ば、粉碎時に粒子の密度が圧密されることがないので、好適である。

【0025】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。実施例及び比較例における評価方法としては、分散性に関してはグラインドゲージを、色差測定に関しては色差計による方法と視感による方法を、光沢に関しては視感を用いた。グラインドゲージの測定は以下の方法で行ったものである。すなわち『グラインドゲージとは、鋼の盤に深さ $0 \sim 25 \times 10^{-6} \text{m}$ まで変化している2本の溝を刻んだもので、最深部にインキを置き、スクレーパーで浅い方に引き伸ばし、粗粒子の直径より浅い所にできるすじの位置の目盛りから粒度を求める（「色材工学ハンドブック」 P.1052-1053 朝倉書店）。

【0026】色差計による色差の測定は以下の方法で行ったものである。すなわち、『Lab表色系はR. S. Hunterの提唱になるもので、XYZ表色系における標準光の3刺激値をX, Y, Z とすると、L, a, bとの間には次の関係があり、Lは明度指数、aとbは色相彩度を表す指数である。

【数1】 $L=10Y^{1/2}$

$a=17.2(1.02X-Y)/Y^{1/2}$

$b=7.0(Y-0.847Z)/Y^{1/2}$ 』

（清野 学著「酸化チタン」 P.92 技報堂出版より。）

【0027】視感による色差の測定は以下の方法に従って測定したものである。『定められた用紙の上に試料と標準インキを並べ、幅広の刃先のへらで手前に引き伸ばす。へらを手前に少し傾け、しっかり力を入れて手前に引き、終わり近くなったらへらを紙に対して 30° くらい傾け軽く引く。インキ膜の薄い部分と下地の影響のない厚い部分ができる。薄い部分で下地の紙から反射し顔料を通過した光の色つまり底色を見る。厚い部分でインキの上色またはインキ自身の色を目視で評価する。』

（「色材工学ハンドブック」 P.1058 朝倉書店より。）

光沢の視感による光沢の測定は以下の方法に従って測定した。『光沢は色とともに印刷の質を大きく左右する重要な特性であるが、その測定は視感による方法と測定器による方法とがある。視感による方法は、光の入射角 60° で見本と比較定性的に評価する。』

（「色材工学ハンドブック」 P.1058 朝倉書店より。）

【0028】[実施例1] 日本新聞インキ（株）製ワニスAを150g、日本新聞インキ（株）製ワニスBを90g、日本新聞インキ（株）製ワニスCを48g、日本新聞インキ（株）製鉱物油を90g、日本新聞インキ（株）社製6号ソルベントを30g秤取り、ベッセル（直径11cm、高さ18.5cm）に入れた。このワニスを特殊理化学工業（株）製ホモミキサー（型式：「TK

AUTO HOMOMIXER SL-10A」）を用いて5000r.p.m.にて1時間攪拌し、新聞インキ用ワニスを調製した。三菱化成エンジニアリング（株）製SUS304製金型（内法70mm×70mm、高さ40mm、）に三菱化学（株）製カーボンブラック「CF9」を50g入れ、王子機械工業（株）製37ton4本柱単動油圧プレス（ラム直径152.4mm）にセットした。成型圧力7.4Kgf/cm²で加圧成型してカーボンブラック成型体を得た。成型体の密度（成型体の質量を成型体の体積で割った値）を測定したところ、0.530g/ccであった。

【0029】上記の調製した新聞インキ用ワニスに、上記カーボンブラック成型体114gを投入し、5000r.p.m.で120分間攪拌して、新聞用インクを作製した。この新聞用インクを浅田鉄工所（株）株式会社製ロールミル機（型式：「BR-500」）で練肉した。練肉後、未分散塊カーボンブラックの大きさを測定した。測定は、東洋精機製作所製グラインドゲージ（型式：「SKS-3」）で50～100μmの範囲の未分散塊カーボンブラックの、また株式会社上島製作所製グラインドゲージ（型式：「R1110」）で0～50μmの範囲の未分散塊カーボンブラックの大きさを測定した。未分散塊カーボンブラックの大きさが10μmよりも大きい場合は、再度ロールミル機を通した。その結果、最大粒子径は、1回目の測定結果は37μm、2回目の測定結果は24μm、3回目の測定結果は9μmであった。

【0030】また、測定結果が10μm以下になったインクを室温で1週間熟成させた。この熟成したインクを使用して刷り減らしとへら引きによる展色試験を実施した。インクを0.6cc分取して東洋精機製枚葉式オフセット印刷機でA4版の更紙に5枚印刷した（印刷面積：198mm×192mm）。印刷した1枚目と5枚目をスガ試験機（14）社製SMカラーコンピュータで色差測定を行いL値、a値、b値を測定した。その結果、1枚目のL値が25.9、5枚目のL値が37.8であった。更に、この熟成したインクと以下の比較例1で作製したインクとを各々適量を計量紙に分取し、軟膏へらを用いてインクのへら引きを実施した。このへら引きした紙の黒度と光沢を視感で評価した。その際、比較例1で作製したインクのへら引き品の黒度と光沢を1.0とした。その結果、黒度、光沢ともに1.0であり、比較例1のインクと差が無かった。

【0031】[実施例2] 「CF9」の成型圧力を162Kgf/cm²とし、出来上がった成型体の密度が0.788g/ccであった以外は実施例1と同様の方法で実験をおこなった。その結果、グラインドゲージの測定結果は、1回目51μm、2回目35μm、3回目16μm、4回目7μmであった。展色試験の結果、刷り減らし試験におけるL値の1枚目が26.3、

L値の5枚目が38.5であった。また、ヘラ引き試験における黒度10、光沢10であった。展色試験の結果比較例2のインクと差が無かった。

【0032】[実施例3]三菱化学(株)製カーボンブラック「CF31」を用い、成型圧力を18.6Kgf/cm²とし、出来上がった成型体の密度が0.432g/ccであった以外は実施例1と同様の方法で実験をおこなった。その結果、グランドゲージの測定結果は、1回目が9μm、2回目が7μmであった。展色試験の結果、刷り減らし試験におけるL値の1枚目が22.8、L値の5枚目が34.0であった。また、ヘラ引き試験における黒度10、光沢10であった。展色試験の結果比較例3のインクと差が無かった。

【0033】[実施例4]「CF31」の成型圧力を37.2Kgf/cm²とし、出来上がった成型体の密度が0.531g/ccであった以外は実施例1と同様の方法で実験をおこなった。その結果、グランドゲージの測定結果は、1回目が13μm、2回目が10μm、3回目が7μmであった。展色試験の結果、刷り減らし試験におけるL値の1枚目が22.6、L値の5枚目が33.9であった。また、ヘラ引き試験における黒度10、光沢10であった。展色試験の結果比較例4のインクと差が無かった。

【0034】[実施例5]昭和ワニス(株)製ワニス「MS-800」を380g、昭和ワニス(株)製ワニス「F104」を20g、日本石油(株)製「6号ソルベント」を57g秤取り、ベッセル(直径11cm、高さ18.5cm)に入れた。このワニスを特殊理化学工業(株)製ホモミキサー(型式:「TK AUTO HOMOMIXER SL-10A」)を用いて5000r.p.m.にて1時間攪拌し、商業オフセット用のワニスを調整した。三菱化成エンジニアリング(株)製SUS304製金型(内法70mm×70mm、高さ40mm、)に三菱化学(株)製カーボンブラック「MA7」を50g入れ、王子機械工業株式会社製37ton4本柱単動油圧プレス(ラム直径152.4mm)にセットした。成型圧力7.4Kgf/cm²で加圧成型し、成型体の密度を測定したところ0.518g/ccであった。

【0035】上記の調製した新聞インキ用ワニスに、上記のカーボンブラック成型体114gを投入し、5000r.p.m.で120分間攪拌して、新聞用インキを作製した。この新聞用インキを浅田鉄工所(株)株式会社製ロールミル機(型式:「BR-500」)で練肉した。練肉後、東洋精機製作所製グランドゲージ(型式:「SKS-3」)で50~100μmの範囲のまた、株式会社(株)上島製作所製グランドゲージ(型式:R1110)で0~50μmの範囲の未分散塊カーボンブラックの大きさを測定した。未分散塊カーボンブラックの大きさが10μmよりも大きい場合は、再度ロールミル機を通した。その結果、最大粒子径は、1回目

の測定結果は18μm、2回目の測定結果は15μm、3回目の測定結果は7μmであった。

【0036】[実施例6]「MA7」の成型圧力を149Kgf/cm²とし、出来上がった成型体の密度が0.748g/ccであった以外は実施例5と同様の方法で実験をおこなった。その結果、グランドゲージの測定結果は、1回目が40μm、2回目が7μmであった。

【0037】[比較例1]三菱化学(株)製カーボンブラック未造粒品「CF9」(嵩密度0.250g/cc)を成型することなくそのまま使用した以外は実施例1と同様の方法でインキを作製し、実験をおこなった。その結果、グランドゲージの測定結果は、1回目が48μm、2回目が37μm、3回目が32μm、4回目が30μm、5回目19μm、6回目9μmであった。実施例1が3回目で10μm以下になったのに比べて、6回の練肉が必要であった。展色試験の結果、刷り減らし試験における1枚目のL値が26.0、5枚目のL値が37.4であった。また、ヘラ引き試験における黒度10、光沢10であった。展色試験の結果実施例1のインクと差が無かった。

【0038】[比較例2]三菱化学(株)製カーボンブラック造粒品「CF9B」(嵩密度0.423g/cc)を成型することなくそのまま使用した以外は実施例1と同様の方法でインキを作製し、実験をおこなった。その結果、グランドゲージの測定結果は、1回目が62μm、2回目が46μm、3回目が38μm、4回目が15μm、5回目7μmであった。実施例2が4回目で10μm以下になったのに比べて、5回の練肉が必要であった。展色試験の結果、刷り減らし試験における1枚目のL値が25.4、5枚目のL値が37.7であった。また、ヘラ引き試験における黒度10、光沢10であった。展色試験の結果実施例2のインクと差が無かった。

【0039】[比較例3]三菱化学(株)製カーボンブラック未造粒品「CF31」(嵩密度0.136g/cc)を成型することなくそのまま使用した以外は実施例1と同様の方法でインキを作製し、実験を実施した。その結果、グランドゲージの測定結果は、1回目が25μm、2回目が13μm、3回目が7μmであった。実施例3が1回目で10μm以下になったのに比べて、3回の練肉が必要であった。展色試験の結果、刷り減らし試験における1枚目のL値が22.8、5枚目のL値が33.9であった。また、ヘラ引き試験における黒度10、光沢10であった。展色試験の結果実施例3のインクと差が無かった。

【0040】[比較例4]三菱化学(株)製カーボンブラック油添加造粒品「OCF31B」(嵩密度0.272g/cc)を成型することなくそのまま顔料として使用した。「OCF31B」は5重量%の油を含んでいる為、カーボンブラックを114gから120gに増量し

た。また、同様の理由からワニス中の鉱物油を90gから84gに減量した。これら以外は実施例1と同様の操作により実施例1と同様の炭素含有量を有するインキを作製した。それ以降は実施例1と同様の方法で実験を実施した。その結果、グラインドゲージの測定結果は、1回目が81 μ m、2回目が11 μ m、3回目が7 μ mであった。実施例4が2回目で10 μ m以下になったのに比べて、3回の練肉が必要であった。展色試験の結果、刷り減らし試験における1枚目のL値が23.8、5枚目のL値が34.5であった。また、ヘラ引き試験における黒度10、光沢10であった。展色試験の結果実施例4のインクと差が無かった。

【0041】[比較例5]三菱化学(株)製カーボンブラック未造粒品「MA7」(嵩密度0.220g/cc)を成型することなくそのまま使用した以外は実施例5と同様の方法でインキを作製し、実験をおこなった。その結果、グラインドゲージの測定結果は、1回目が3

3 μ m、2回目が25 μ m、3回目が22 μ m、4回目が16 μ m、5回目10 μ m、6回目8 μ mであった。実施例5が3回目で10 μ m以下になったのに比べて、8回の練肉が必要であった。

【0042】[比較例6]三菱化学(株)製カーボンブラック造粒品「MA7B」(嵩密度0.400g/cc)を成型することなくそのまま使用した以外は実施例5と同様の方法でインキを作製し、実験をおこなった。その結果、グラインドゲージの測定結果は、1回目が100 μ m、2回目が68 μ m、3回目が18 μ m、4回目が15 μ m、5回目10 μ m、6回目7 μ mであった。実施例6が2回目で10 μ m以下になったのに比べて、6回の練肉が必要であった。実施例の結果を表1に、比較例の結果を表2に記した。また、展色試験の結果を表3に示した。

【0043】

【表1】

表1 実施例

	銘柄	形態	成形圧力	嵩密度	10 μ m以下にする為に必要なロールミルの通過回数
			kgf/cm ²	g/cc	回
実施例1	CF9	成型体	7.4	0.530	3
実施例2	CF9	成型体	162	0.766	4
実施例3	CF31	成型体	18.6	0.437	1
実施例4	CF31	成型体	372	0.531	2
実施例5	MA7	成型体	7.4	0.518	3
実施例6	MA7	成型体	149	0.748	2

【0044】

【表2】

表2 比較例

	銘柄	形態	嵩密度	10 μ m以下にする為に必要なロールミルの通過回数
			g/cc	回
比較例1	CF9	未造粒品	0.250	7
比較例2	CF9B	乾式造粒品	0.423	5
比較例3	CF31	未造粒品	0.136	3
比較例4	OCF31	油添加造粒品	0.273	3
比較例5	MA7	未造粒品	0.220	6
比較例6	MA7B	乾式造粒品	0.400	5

【0045】

【表3】

表 3 成型体を使用したインクの展色試験

	銘柄	枚葉式手動印刷機による刷り減らし						へら引き	
		1 枚目			5 枚目				
		L	a	b	L	a	b	黒度	光沢
実施例 1	C F 9	25.9	0.51	2.39	37.8	0.50	3.57	10	10-
比較例 1		26.0	0.63	2.69	37.4	0.39	3.50	10	10
比較例 2		25.4	0.45	2.32	37.7	0.44	3.75	10	10
実施例 2		26.3	0.47	2.28	38.5	0.45	3.61	10	10
実施例 3	C F 3 1	22.8	0.22	1.57	34.0	0.23	2.77	10	10
比較例 3		22.8	0.12	1.56	33.9	0.24	2.89	10	10
実施例 4		22.6	0.26	1.61	33.9	0.30	2.94	10	10+
比較例 4		23.8	0.26	1.73	34.5	0.32	3.05	10	10

【0046】

【発明の効果】本発明により、カーボンブラック成型体を用いてインキを作製することにより、インク製造における分散機の通過回数や処理時間を大幅に短縮することができる。また、本発明によりカーボンブラック成型体

を顔料として使用したインキは、従来品である粉状、粒状品を用いたものに比べて黒度や光沢が低下することもない。更に、本発明により、輸送や貯蔵に係わる経費の大幅な削減や環境汚染の回避が可能となる。